


MERCAPTO COMPOUND, ITS PRODUCTION AND SULFUR-CONTAINING URETHANE BASED RESIN AND LENS USING THE SAME

Patent Number: JP5208950
Publication date: 1993-08-20
Inventor(s): KANEMURA YOSHINOBU; others: 02
Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEM INC
Requested Patent:  JP5208950
Application Number: JP19920208942 19920805
Priority Number(s):
IPC Classification: C07C321/14; C08G18/38; G02B1/04; G02B7/02; G02C7/02
EC Classification:
Equivalents: JP2740714B2

Abstract

PURPOSE: To obtain a new mercapto compound useful for producing a sulfur- containing urethane based resin and lens, colorless and transparent and having high refractive index and low dispersibility, excellent in weather resistance, impact resistance and heat resistance.

CONSTITUTION: 2-(2-Mercaptoethylthio)-1,3-dimercaptopropane of formula I. This compound is obtained by reacting a compound of formula II (X is OH, Cl or Br) with thiourea in the presence of a mineral acid, adding a base to the resultant reactional product solution to make the solution alkaline and hydrolyzing the reactional product. The compound of formula I is allowed to react with a cyanate compound selected from polyiso(thio)cyanate compounds and isocyanate compounds having isocyanate group so as to provide 0.5-3.0 molar ratio of (NCO+NCS)/SH (functional groups) to provide the objective sulfur-containing urethane based resin. The compound of formula I and the cyanate compound are cast so as to provide said molar ratio and polymerized to provide the objective sulfur-containing urethane-based resin lens.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-208950

(43)公開日 平成5年(1993)8月20日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 7 C 321/14		9160-4H		
C 0 8 G 18/38	NDQ	8620-4J		
G 0 2 B 1/04		7132-2K		
G 0 2 C 7/02				

審査請求 未請求 請求項の数10(全 10 頁)

(21)出願番号	特願平4-208942	(71)出願人	000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22)出願日	平成4年(1992)8月5日	(72)発明者	金村 芳信 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平3-199278	(72)発明者	笹川 勝好 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
(32)優先日	平3(1991)8月8日	(72)発明者	小林 誠一 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
(33)優先権主張国	日本(JP)	(74)代理人	弁理士 若林 忠

(54)【発明の名称】 メルカプト化合物、その製造方法、及びそれを用いた含硫ウレタン系樹脂及びレンズ

(57)【要約】

【構成】 本発明は式(1)

【化1】



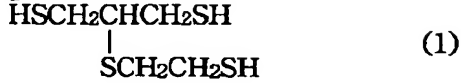
で表わされるメルカプト化合物であり、該メルカプト化合物と、ポリイソシアナート化合物、ポリイソチオシアナート化合物及びイソシアナート基を有するイソチオシアナート化合物から選ばれた少なくとも一種のシアナート化合物を反応させて得られる含硫ウレタン系樹脂及び該樹脂よりなるレンズに関する。

【効果】 本発明の化合物を用いた含硫ウレタン樹脂及びレンズは無色透明で、高屈折率、低分散であり、特に耐熱性に優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(1)

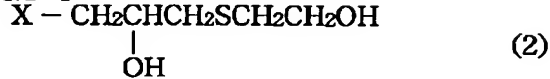
【化1】



で表わされるメルカプト化合物。

【請求項2】 式(2)

【化2】



(式中、Xは水酸基、塩素原子、臭素原子のいずれかを示す。)で表される化合物に鉍酸の存在下、チオ尿素を反応させた後、塩基を加えてアルカリ性とし、加水分解することを特徴とする式(1)

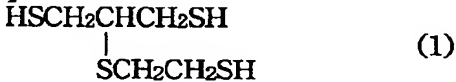
【化3】



で表わされるメルカプト化合物の製造方法。

【請求項3】 式(1)

【化4】



で表わされるメルカプト化合物と、ポリイソシアナート化合物、ポリイソチオシアナート化合物及びイソシアナート基を有するイソチオシアナート化合物から選ばれた少なくとも一種のシアナート化合物を反応させて得られる含硫ウレタン系樹脂。

【請求項4】 式(1)で表わされるメルカプト化合物と、ポリイソシアナート化合物、ポリイソチオシアナート化合物及びイソシアナート基を有するイソチオシアナート化合物から選ばれた少なくとも一種のシアナート化合物とを、シアナート化合物とメルカプト化合物の使用割合が(NCO+NCS)/SH(官能基)モル比で0.5~3.0となるように反応させて得られる請求項3の含硫ウレタン系樹脂。

【請求項5】 式(1)

【化5】

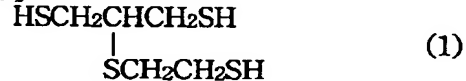


で表わされるメルカプト化合物と、ポリイソシアナート化合物、ポリイソチオシアナート化合物及びイソシアナート基を有するイソチオシアナート化合物から選ばれた少なくとも一種のシアナート化合物とからなる混合物を加熱硬化させることを特徴とする含硫ウレタン系樹脂の製造方法。

【請求項6】 式(1)で表わされるメルカプト化合物と、ポリイソシアナート化合物、ポリイソチオシアナート化合物及びイソシアナート基を有するイソチオシアナート化合物から選ばれた少なくとも一種のシアナート化合物とを、シアナート化合物とメルカプト化合物の使用割合が(NCO+NCS)/SH(官能基)モル比で0.5~3.0となるように混合した混合物を加熱硬化させることを特徴とする請求項5の含硫ウレタン系樹脂の製造方法。

【請求項7】 式(1)

【化6】

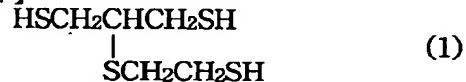


で表わされるメルカプト化合物と、ポリイソシアナート化合物、ポリイソチオシアナート化合物及びイソシアナート基を有するイソチオシアナート化合物から選ばれた少なくとも一種のシアナート化合物を注型重合させて得られる含硫ウレタン系樹脂製レンズ。

【請求項8】 式(1)で表わされるメルカプト化合物と、ポリイソシアナート化合物、ポリイソチオシアナート化合物及びイソシアナート基を有するイソチオシアナート化合物から選ばれた少なくとも一種のシアナート化合物とを、シアナート化合物とメルカプト化合物の使用割合が(NCO+NCS)/SH(官能基)モル比で0.5~3.0となるように注型重合させて得られる請求項7の含硫ウレタン系樹脂製レンズ。

【請求項9】 式(1)

【化7】



で表わされるメルカプト化合物と、ポリイソシアナート化合物、ポリイソチオシアナート化合物及びイソシアナート基を有するイソチオシアナート化合物から選ばれた少なくとも一種のシアナート化合物を注型重合することを特徴とする含硫ウレタン系樹脂製レンズの製造方法。

【請求項10】 式(1)で表わされるメルカプト化合物と、ポリイソシアナート化合物、ポリイソチオシアナート化合物及びイソシアナート基を有するイソチオシアナート化合物から選ばれた少なくとも一種のシアナート化合物とを、シアナート化合物とメルカプト化合物の使用割合が(NCO+NCS)/SH(官能基)モル比で0.5~3.0となるように注型重合することを特徴とする請求項9の含硫ウレタン系樹脂製レンズの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は新規メルカプト化合物とその製造方法、該メルカプト化合物を用いた含硫ウレタン系樹脂及びその樹脂よりなるレンズに関する。

【0002】 本発明のメルカプト化合物は、例えば架橋

剤、エポキシ樹脂硬化剤、加硫剤、重合調整剤、合成樹脂原料、酸化防止剤、金属錯体生成剤、生化学的薬物、潤滑油添加剤として広範囲な用途を有する化合物である。

【0003】

【従来の技術】プラスチックレンズは、無機レンズに比べ軽量で割れ難く、染色が可能なため、近年、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学素子に急速に普及してきている。

【0004】これらの目的に現在広く用いられている樹脂としては、ジエチレングリコールビス（アリルカーボネート）（以下D.A.C.と称す）をラジカル重合させたものがある。この樹脂は、耐衝撃性に優れていること、軽量であること、染色性に優れていること、切削性および研磨性等の加工性が良好であることなどの、種々の特徴を有している。

【0005】しかしながら、D.A.C.レンズは屈折率が無機レンズ（ $n_D = 1.52$ ）に比べ $n_D = 1.50$ と小さく、ガラスレンズと同等の光学特性を得るためには、レンズの中心厚、コバ厚、および曲率を大きくする必要があり、全体的に肉厚になることが避けられない。このため、より屈折率の高いレンズ用樹脂が望まれている。さらに、高屈折率を与えるレンズ用樹脂の1つとして、イソシアナート化合物とジエチレングリコールなどのヒドロキシ化合物との反応（特開昭57-136601）、もしくは、テトラブロモビスフェノールAなどのハロゲン原子を含有するヒドロキシ化合物との反応（特開昭58-164615）やジフェニルスルフィド骨格を含有するヒドロキシ化合物との反応（特開昭60-194401）により得られるポリウレタン系の樹脂等によるプラスチックレンズが知られている。

【0006】しかしながら、これらの公知の樹脂によるレンズは、D.A.C.を用いたレンズよりも屈折率は向上するものの、まだ屈折率の点で不充分であったり、また屈折率を向上させるべく、分子内に多数のハロゲン原子或いは芳香環を有する化合物を用いている為に、耐候性が悪い、あるいは比重が大きいといった欠点を有している。

【0007】また、本出願人は先に、本発明の化合物と類似の構造を有する1,2-ビス[(2-メルカプトエチル)チオ]-3-メルカプトプロパンを出願したが（特開平2-270859号）、この化合物はレンズ用として最も一般に用いられるm-キシリレンジイソシアナートと重合させた場合、得られる樹脂の耐熱温度は98℃であり、一般にプラスチックレンズを染色する温度条件（90～95℃）ではレンズが変形してしまうため、耐熱性の更なる改良が望まれていた。

【0008】さらに、レンズは重合時の色相が重要であり、その原料としては工業的に蒸留精製が容易に行え、かつ蒸気圧のあまり高くないものが要求されており、そ

の意味からも分子量200程度のメルカプト化合物が望まれていた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は上記要求を満たし得る新規なメルカプト化合物を提供することにある。

【0010】また、本発明の他の目的は、その得られたメルカプト化合物を用いて得られる新規な含硫ウレタン系樹脂を提供することにある。

【0011】本発明の更なる目的は、耐熱性の良好なプラスチックレンズを提供することにある。

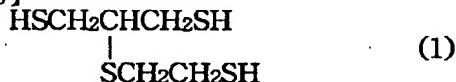
【0012】

【課題を解決するための手段】このような状況に鑑み、本発明者らはさらに検討を加えた結果、本発明の新規なメルカプト化合物を見出し、本発明に至った。

【0013】すなわち、本発明は、式（1）

【0014】

【化8】

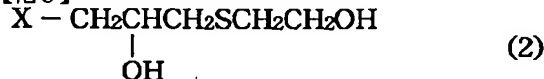


で表わされるメルカプト化合物及びそれを用いた含硫ウレタン系樹脂及びレンズに関するものである。さらに言えば、本発明は、分子量が200程度の蒸留精製が容易で硫黄臭の少ないメルカプト化合物と、それを用いた無色透明で高屈折率、低分散であり、軽量で、耐候性に優れ、耐衝撃性、耐熱性に優れた含硫ウレタン系樹脂及びレンズと、それらの製造方法に関するものである。

【0015】本発明のメルカプト化合物（式（1））は、例えば1-クロロ-2,3-プロパンジオール、1-ブromo-2,3-プロパンジオール等のグリセリン誘導体や、エピクロロヒドリンやエピブromoヒドリンなどのエピハロヒドリン、さらにグリシドールと、2-メルカプトエタノールをアルカリ存在下、冷却又は加熱しながら反応させ、式（2）

【0016】

【化9】



（式中、Xは水酸基、塩素原子、臭素原子のいずれかを示す。）で表わされる化合物を得、それに、鉍酸中、チオ尿素を反応させた後、アルカリ加水分解する方法でSH化する。その際、1, 2位で転位が起こり、式（1）のメルカプト化合物となる。

【0017】具体的には、2-メルカプトエタノールとアルカリ触媒を水に溶解させた後、グリセリン誘導体、エピハロヒドリンまたはグリシドールを滴下する。この時、反応温度0℃～120℃で行うのが好ましい。

【0018】2-メルカプトエタノールの使用量は、グリ

セリン誘導体、エピハロヒドリンまたはグリシドールに対して1当量以上必要であり、1.0~1.2当量が好ましい。

【0019】アルカリ触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の金属炭酸塩、トリエチルアミン、トリブチルアミン等の第三級アミンが挙げられる。

【0020】こうして得られた式(2)で表わされる化合物に3当量以上、好ましくは3~6当量のチオ尿素を、3当量以上、好ましくは3~12当量の鉍酸水溶液中において室温から還流温度の範囲で反応させる。鉍酸としては塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、硫酸、リン酸等が使用出来るが、十分な反応速度が得られ、しかも製品の着色を制御することにおいて塩酸が好ましい。

【0021】引き続き行なう加水分解反応は、上記の反応液に、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の金属水酸化物あるいはアンモニア、トリエチルアミン等のアミン類を3当量以上、好ましくは3~12当量加えアルカリ性とし、室温から還流温度の範囲で行う。塩基を加える時点における温度は0~50℃とするのが好ましく、50℃以上とすると製品の着色がおこり易い。

【0022】こうして生成する式(1)で表わされるメルカプト化合物はトルエン等の有機溶媒による抽出後、酸洗浄、水洗、濃縮、濾過という一般的手法により精製することが出来る。

【0023】さらに、本発明のメルカプト化合物は分子量が200であり、蒸留精製が容易である。具体的には、0.25mmHgで135~140℃の沸点を有し、工業的にも蒸留精製を容易に行うことができる。

【0024】本発明のメルカプト化合物と類似の構造を有する1,2,3-トリス〔(2-メルカプトエチル)チオ〕プロパンは同様の圧力では、200℃以上の沸点となり、分解反応が起こり易く、得られる留分が着色してしまう。従って、0.1mmHg以下の高い減圧度が要求されるが、工業的にはそのような減圧度を実施することは困難である。逆に、分子量の小さな1,2,3-トリメルカプトプロパンは、同減圧度であれば本発明のメルカプト化合物より低い沸点を有するが、分子量が140と小さく、そのため蒸気圧が高く不快な硫黄臭が強いという欠点を有する。

【0025】なお、本発明における上記一連の反応は大気下でも実施出来るが、全体を窒素下で行うのが好ましい。

【0026】本発明の含硫ウレタン系樹脂は式(1)で表わされるメルカプト化合物とポリイソシアナート化合物、ポリイソチオシアナート化合物、及びイソシアナート基を有するイソチオシアナート化合物から選ばれる少なくとも一種のシアナート化合物を反応させて得られる。

【0027】本発明に於いて含硫ウレタン系樹脂の原料

として用いるポリイソシアナート化合物としては、例えば、エチレンジイソシアナート、トリメチレンジイソシアナート、テトラメチレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、オクタメチレンジイソシアナート、ノナメチレンジイソシアナート、2,2-ジメチルペンタレンジイソシアナート、2,2,4-トリメチルヘキサレンジイソシアナート、デカメチレンジイソシアナート、ブテンジイソシアナート、1,3-ブタジエン-1,4-ジイソシアナート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、1,6,11-ウンデカトリイソシアナート、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアナート、1,8-ジイソシアナート-4-イソシアナートメチルオクタン、2,5,7-トリメチル-1,8-ジイソシアナート-5-イソシアナートメチルオクタン、ビス(イソシアナートエチル)カーボネート、ビス(イソシアナートエチル)エーテル、1,4-ブチレンジグリコールジプロピルエーテル-*w,w*-ジイソシアナート、リジンジイソシアナートメチルエステル、リジントリイソシアナート、2-イソシアナートエチル-2,6-ジイソシアナートヘキサノエート、2-イソシアナートプロピル-2,6-ジイソシアナートヘキサノエート、キシリレンジイソシアナート、ビス(イソシアナートエチル)ベンゼン、ビス(イソシアナートプロピル)ベンゼン、 α , α , α -テトラメチルキシリレンジイソシアナート、ビス(イソシアナートブチル)ベンゼン、ビス(イソシアナートメチル)ナフタリン、ビス(イソシアナートメチル)ジフェニルエーテル、ビス(イソシアナートエチル)フタレート、メチレントリイソシアナート、2,6-ジ(イソシアナートメチル)フラン、等の脂肪族ポリイソシアナート；イソホロンジイソシアナート、ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、シクロヘキサレンジイソシアナート、メチルシクロヘキサレンジイソシアナート、ジシクロヘキシルジメチルメタンジイソシアナート、2,2-ジメチルジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、ビス(4-イソシアナート-*n*-ブチリデン)ペンタエリスリトール、ダイマ酸ジイソシアナート、2-イソシアナートメチル-3-(3-イソシアナートプロピル)-5-イソシアナートメチル-ビスシクロ-[2.2.1]-ヘプタン、2-イソシアナートメチル-3-(3-イソシアナートプロピル)-6-イソシアナートメチル-ビスシクロ-[2.2.1]-ヘプタン、2-イソシアナートメチル-2-(3-イソシアナートプロピル)-5-イソシアナートメチル-ビスシクロ-[2.2.1]-ヘプタン、2-イソシアナートメチル-2-(3-イソシアナートプロピル)-6-イソシアナートメチル-ビスシクロ-[2.2.1]-ヘプタン、2-イソシアナートメチル-3-(3-イソシアナートプロピル)-5-(2-イソシアナートエチル)-ビスシクロ-[2.2.1]-ヘプタン、2-イソシアナートメチル-3-(3-イソシアナートプロピル)-6-(2-イソシアナートエチル)-ビスシクロ-[2.2.1]-ヘプタン、2-イソシアナートメチル-2-(3-イソシアナートプロピル)-5-(2-イソシアナートエチル)-ビ

シクロ-[2.2.1]-ヘプタン、2-イソシアナートメチル-2-(3-イソシアナートプロピル)-6-(2-イソシアナートエチル)-ピシクロ-[2.2.1]-ヘプタン等の脂環族ポリイソシアナート；フェニレンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、エチルフェニレンジイソシアナート、イソプロピルフェニレンジイソシアナート、ジメチルフェニレンジイソシアナート、ジエチルフェニレンジイソシアナート、ジイソプロピルフェニレンジイソシアナート、トリメチルベンゼントリイソシアナート、ベンゼントリイソシアナート、ナフタリンジイソシアナート、メチルナフタレンジイソシアナート、ビフェニルジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、4,4 -ジフェニルメタンジイソシアナート、3,3 -ジメチルジフェニルメタン-4,4 -ジイソシアナート、ピベンジル-4,4 -ジイソシアナート、ビス（イソシアナートフェニル）エチレン、3,3 -ジメトキシビフェニル-4,4 -ジイソシアナート、トリフェニルメタントリイソシアナート、ポリメリックMDI、ナフタリントリイソシアナート、ジフェニルメタン-2,4,4 -トリイソシアナート、3-メチルジフェニルメタン-4,6,4 -トリイソシアナート、4-メチルジフェニルメタン-3,5,2,4,6 -ペンタイソシアナート、フェニルイソシアナートメチルイソシアナート、フェニルイソシアナートエチルイソシアナート、テトラヒドロナフチレンジイソシアナート、ヘキサヒドロベンゼンジイソシアナート、ヘキサヒドロジフェニルメタン-4,4 -ジイソシアナート、ジフェニルエーテルジイソシアナート、エチレングリコールジフェニルエーテルジイソシアナート、1,3-プロピレングリコールジフェニルエーテルジイソシアナート、ベンゾフェノンジイソシアナート、ジエチレングリコールジフェニルエーテルジイソシアナート、ジベンゾフランジイソシアナート、カルバゾールジイソシアナート、エチルカルバゾールジイソシアナート、ジクロロカルバゾールジイソシアナート、等の芳香族ポリイソシアナート；チオジエチルジイソシアナート、チオジプロピルジイソシアナート、チオジヘキシルジイソシアナート、ジメチルスルフォンジイソシアナート、ジチオジメチルジイソシアナート、ジチオジエチルジイソシアナート、ジチオジプロピルジイソシアナート等の含硫脂肪族ポリイソシアナート、ジフェニルスルフィド-2,4 -ジイソシアナート、ジフェニルスルフィド-4,4 -ジイソシアナート、3,3 -ジメトキシ-4,4 -ジイソシアナートジベンジルチオエーテル、ビス（4-イソシアナートメチルベンゼン）スルフィド、4,4 -メトキシベンゼンチオエチレングリコール-3,3 -ジイソシアナートなどの芳香族スルフィド系イソシアナート；ジフェニルジスルフィド-4,4 -ジイソシアナート、2,2 -ジメチルジフェニルジスルフィド-5,5 -ジイソシアナート、3,3 -ジメチルジフェニルジスルフィド-5,5 -ジイソシアナート、3,3 -ジメチルジフェニルジスルフィド-6,6 -ジイソシアナート、4,4 -ジメチルジフェニルジスル

フィド-5,5 -ジイソシアナート、3,3 -ジメトキシジフェニルジスルフィド-4,4 -ジイソシアナート、4,4 -ジメトキシジフェニルジスルフィド-3,3 -ジイソシアナートなどの芳香族ジスルフィド系ポリイソシアナート；ジフェニルスルホン-4,4 -ジイソシアナート、ジフェニルスルホン-3,3 -ジイソシアナート、ベンジディンスルホン-4,4 -ジイソシアナート、ジフェニルメタンスルホン-4,4 -ジイソシアナート、4-メチルジフェニルスルホン-2,4 -ジイソシアナート、4,4 -ジメトキシジフェニルスルホン-3,3 -ジイソシアナート、3,3 -ジメトキシ-4,4 -ジイソシアナートジベンジルスルホン、4,4 -ジメチルジフェニルスルホン-3,3 -ジイソシアナート、4,4 -ジtert-ブチルジフェニルスルホン-3,3 -ジイソシアナート、4,4 -メトキシベンゼンエチレンジスルホン-3,3 -ジイソシアナート、4,4 -ジクロロジフェニルスルホン-3,3 -ジイソシアナートなどの芳香族スルホン系ポリイソシアナート；4-メチル-3-イソシアナートベンゼンスルホニル-4 -イソシアナートフェノールエステル、4-メトキシ-3-イソシアナートベンゼンスルホニル-4 -イソシアナートフェノールエステルなどのスルホン酸エステル系ポリイソシアナート；4-メチル-3-イソシアナートベンゼンスルホニルアニリド-3 -メチル-4 -イソシアナート、ジベンゼンスルホニル-エチレンジアミン-4,4 -ジイソシアナート、4,4 -メトキシベンゼンスルホニル-エチレンジアミン-3,3 -ジイソシアナート、4-メチル-3-イソシアナートベンゼンスルホニルアニリド-4-メチル-3 -イソシアナートなどの芳香族スルホン酸アミド；チオフェン-2,5-ジイソシアナート等の含硫複素環化合物、その他1,4-ジチアン-2,5-ジイソシアナートなどが挙げられる。

【0028】またこれらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体、アルキル置換体、アルコキシ置換体、ニトロ置換体や、多価アルコールとのプレポリマー型変性体、カルボジイミド変性体、ウレア変性体、ビウレット変性体、ダイマー化あるいはトリマー化反応生成物等もまた使用できる。

【0029】本発明において含硫ウレタン系樹脂の原料として用いられるポリイソチオシアナート化合物は、一分子中に-NCS基を2つ以上含有する化合物であり、さらにイソチオシアナート基の他に硫黄原子を含有しているもよい。具体的には、例えば、1,2-ジイソチオシアナートエタン、1,3-ジイソチオシアナートプロパン、1,4-ジイソチオシアナートブタン、1,6-ジイソチオシアナートヘキサン、p-フェニレンジイソプロピリデンジイソチオシアナート等の脂肪族ポリイソチオシアナート；シクロヘキサンジイソチオシアナート等の脂環族ポリイソチオシアナート；1,2-ジイソチオシアナートベンゼン、1,3-ジイソチオシアナートベンゼン、1,4-ジイソチオシアナートベンゼン、2,4-ジイソチオシアナートトルエン、2,5-ジイソチオシアナート-m-キシレン、4,4 -ジイソチオ

シアナート-1,1-ビフェニル、1,1-メチレンビス(4-イソチオシアナートベンゼン)、1,1-メチレンビス(4-イソチオシアナート-2-メチルベンゼン)、1,1-メチレンビス(4-イソチオシアナート-3-メチルベンゼン)、1,1-(1,2-エタンジイル)ビス(4-イソチオシアナートベンゼン)、4,4'-ジイソチオシアナートベンゾフェノン、4,4'-ジイソチオシアナート-3,3'-ジメチルベンゾフェノン、ベンズアニリド-3,4'-ジイソチオシアナート、ジフェニルエーテル-4,4'-ジイソチオシアナート、ジフェニルアミン-4,4'-ジイソチオシアナート等の芳香族ポリイソチオシアナート；2,4,6-トリイソチオシアナート-1,3,5-トリアジン等の複素環含有ポリイソチオシアナート；さらにはヘキサンジオイリジイソチオシアナート、ノナンジオイリジイソチオシアナート、カルボニックジイソチオシアナート、1,3-ベンゼンジカルボニルジイソチオシアナート、1,4-ベンゼンジカルボニルジイソチオシアナート、(2,2'-ビピリジン)-4,4'-ジカルボニルジイソチオシアナート等のカルボニルポリイソチオシアナート等が挙げられる。

【0030】本発明に於いて含硫ウレタン系樹脂の原料として用いるイソチオシアナート基の他の1つ以上の硫黄原子を含有する2官能以上のポリイソチオシアナートとしては、例えば、チオビス(3-イソチオシアナートプロパン)、チオビス(2-イソチオシアナートエタン)、ジチオビス(2-イソチオシアナートエタン)などの含硫脂肪族ポリイソチオシアナート；1-イソチオシアナート-4-[(2-イソチオシアナート) スルホニル] ベンゼン、チオビス(4-イソチオシアナートベンゼン)、スルホニルビス(4-イソチオシアナートベンゼン)、スルフィニルビス(4-イソチオシアナートベンゼン)、ジチオビス(4-イソチオシアナートベンゼン)、4-イソチオシアナート-1-[(4-イソチオシアナートフェニル) スルホニル] -2-メトキシ-ベンゼン、4-メチル-3-イソチオシアナートベンゼンスルホニル-4'-イソチオシアナートフェニルエステル、4-メチル-3-イソチオシアナートベンゼンスルホニルアニリド-3'-メチル-4'-イソチオシアナートなどの含硫芳香族ポリイソチオシアナート；チオフェノン-2,5-ジイソチオシアナート、1,4-ジチアン-2,5-ジイソチオシアナートなどの含硫複素環化合物等が挙げられる。

【0031】さらにこれらのポリイソチオシアナートの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体、アルキル置換体、アルコキシ置換体、ニトロ置換体や、多価アルコールとのプレポリマー型変性体、カルボジイミド変性体、ウレア変性体、ビウレット変性体、ダイマー化あるいはトリマー化反応生成物等もまた使用できる。

【0032】本発明に於いて含硫ウレタン系樹脂の原料として用いるイソシアナート基を有するイソチオシアナート化合物としては、例えば、1-イソシアナート-3-イソチオシアナートプロパン、1-イソシアナート-5-イソ

チオシアナートペンタン、1-イソシアナート-6-イソチオシアナートヘキサン、イソチオシアナートカルボニルイソシアナート、1-イソシアナート-4-イソチオシアナートシクロヘキサンなどの脂肪族あるいは脂環族化合物；1-イソシアナート-4-イソチオシアナートベンゼン、4-メチル-3-イソシアナート-1-イソチオシアナートベンゼンなどの芳香族化合物；2-イソシアナート-4,6-ジイソチオシアナート-1,3,5-トリアジンなどの複素環式化合物；さらには4-イソシアナート-4'-イソチオシアナートジフェニルスルフィド、2-イソシアナート-2'-イソチオシアナートジエチルジスルフィド等のイソチオシアナート基以外にも硫黄原子を含有する化合物等が挙げられる。

【0033】さらにこれら化合物の塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体、アルキル置換体、アルコキシ置換体、ニトロ置換体、多価アルコールとのプレポリマー型変性体、カルボジイミド変性体、ウレア変性体、ビウレット変性体、ダイマー化あるいはトリマー化反応生成物等もまた使用できる。これらシアナート化合物はそれぞれ単独で用いることも、また二種類以上を混合して用いてもよい。

【0034】また、これらシアナート化合物と式(1)で表わされるメルカプト化合物の使用割合は(NCO+NCS)/SH(官能基)モル比が通常0.5~3.0の範囲内、好ましくは0.5~1.5の範囲内である。

【0035】本発明のプラスチックレンズはチオカルバミン酸S-アルキルエステル系樹脂又はジチオウレタン系樹脂を素材とするものであり、イソシアナート基とメルカプト基によるチオカルバミン酸S-アルキルエステル結合又はイソチオシアナート基とメルカプト基によるジチオウレタン結合を主体とするが、目的によっては、それ以外にアロハネート結合、ウレヤ結合、チオウレヤ結合、ビウレット結合等を含有しても、勿論差し支えない。たとえば、チオカルバミン酸S-アルキルエステル結合に、さらにイソシアナート基を反応させたり、ジチオウレタン結合にさらにイソチオシアナート基を反応させて架橋密度を増大させることは好ましい結果を与える場合が多い。この場合には反応温度を少なくとも100℃以上に高くし、イソシアナート成分又はイソチオシアナート成分を多く使用する。あるいはまた、アミン等を一部併用し、ウレヤ結合、ビウレット結合を利用することもできる。このようにイソシアナート化合物又はイソチオシアナート化合物と反応するメルカプト化合物以外のものを使用する場合には、特に着色の点に留意する必要がある。

【0036】また目的に応じて公知の成形法におけると同様に、内部離型剤、鎖延長剤、架橋剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、油溶染料、充填剤などの種々の物質を添加してもよい。

【0037】所望の反応速度に調整するために、ポリウ

レタンの製造において用いられる公知の反応触媒を適宜に添加することもできる。

【0038】本発明のレンズは、通常、注型重合により得られる。具体的には、シアナート化合物と式(1)で表わされるメルカプト化合物とを混合し、この混合液を必要に応じ適当な方法で脱泡を行なった後、モールド中に注入し、通常低温から高温に徐々に昇温しながら重合させる。重合温度及び重合時間は、モノマーの組成、添加剤の種類、量によっても異なるが、一般的には20℃程度から開始し、120℃程度まで8～24時間で昇温する。この際、重合後の離型性を容易にするため、モールドに公知の離型処理を施しても差し支えない。

【0039】また、本発明の含硫ウレタン系樹脂を素材とするレンズは、必要に応じ反射防止、高硬度付与、耐摩耗性向上、耐薬品性向上、防曇性付与、あるいはファッション性付与等の改良を行うため、表面研磨、帯電防止処理、ハードコート処理、無反射コート処理、染色処理、調光処理等の物理的あるいは化学処理を施すことができる。

【0040】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例により具体的に説明する。

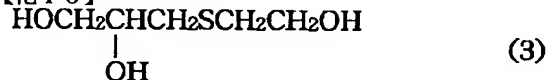
【0041】実施例1

2-メルカプトエタノール25.3g (0.324モル)、水酸化ナトリウム0.1gを水50mlに溶解し均一溶液とした後、内温を15℃に保ちながらグリシドール24.0g (0.324モル)を滴下した。

【0042】滴下終了後、反応液を50℃に加熱し1時間攪拌した後、室温に冷却し、水を減圧除去して無色粘稠液体であるトリオール(3)を50.0g得た。

【0043】

【化10】



次にトリオール(3)を36%塩酸水溶液203g (2.00モル)に溶解し、チオ尿素92.6g (1.22モル)を加え110℃で6時間加熱攪拌した。その後、室温まで冷却し、50%水酸化ナトリウム水溶液195g (2.44モル)を20～40℃に保ち加え、さらに110℃で30分間加熱攪拌した。

【0044】反応液を室温まで冷却し、トルエン100mlで抽出し、有機層を5%塩酸水溶液100ml、水100mlで2回洗浄後、有機層を減圧濃縮し2-(2-メルカプトエチルチオ)-1,3-ジメルカプトプロパン(1)を56.1g (0.281モル)得た。さらに0.25mmHgで減圧蒸留し、沸点135～140℃の留分45gを得た。

【0045】元素分析及びNMR分析の結果を示す。

元素分析 (C₅H₁₂S₄として)

【0046】

【表1】

	C	H	S
分析値	29.96	6.03	64.01
計算値	29.97	6.04	64.00

¹H NMR (CDCl₃)

δ_{ppm} = 1.65～1.85 (3H, m, SH)

10 2.70～3.00 (9H, m, CH)

¹³C NMR (inCDCl₃)

δ_{ppm} = 24.9 (-SCH₂)

28.0 (-SCH₂)

35.5 (-SCH₂)

51.4 (-SCH)

実施例2

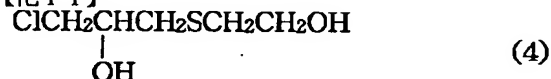
2-メルカプトエタノール25.3g (0.324モル)、水酸化ナトリウム0.1gを水50mlに溶解し均一溶液とした後、内温を15℃に保ちながらエピクロルヒドリン30.0g (0.324モル)を滴下した。

20

【0047】滴下終了後、反応液を50℃に加熱し1時間攪拌した後、室温に冷却し、水を減圧除去して無色粘稠液体であるジオール(4)を56.4g得た。

【0048】

【化11】



次にジオール(4)を36%塩酸水溶液203g (2.00モル)に溶解し、チオ尿素92.6g (1.22モル)を加え110℃で6時間加熱攪拌した。その後、室温まで冷却し、50%水酸化ナトリウム水溶液195g (2.44モル)を20～40℃に保ち加え、さらに110℃で30分間加熱攪拌した。

【0049】反応液を室温まで冷却し、トルエン100mlで抽出し、有機層を5%塩酸水溶液100ml、水100mlで2回洗浄後、有機層を減圧濃縮し2-(2-メルカプトエチルチオ)-1,3-ジメルカプトプロパン(1)を54.3g (0.272モル)得た。さらに0.25mmHgで減圧蒸留し、沸点135～140℃の留分44gを得た。

40

【0050】得られた化合物の元素分析及びNMR分析の結果は実施例1で得られた化合物と同じであった。

【0051】実施例3

実施例1で合成した式(1)で表わされる2-(2-メルカプトエチルチオ)-1,3-ジメルカプトプロパン0.33モル、m-キシリレンジイソシアナート0.5モルを混合し、均一とした後、3mmHgで1時間脱気した後、ガラスモールドとガスケットよりなるモールド型に注入し、次いで加熱硬化させた。こうして得られた樹脂は、無色透明で耐衝撃性に優れ、屈折率 $n_D = 1.66$ 、アッペ数 $\nu_D = 32$ 、熱変形開始温度は108℃であり、95℃の染色浴で染色

50

してもレンズは変形しなかった。

【0052】次に得られたレンズの性能試験を行った。屈折率、アッペ数、耐候性は以下の試験法により評価した。

【0053】屈折率、アッペ数：プルフリッヒ屈折計を用い、20℃で測定した。

【0054】耐候性：サンシャインカーボンアークランプを装備したウェザーオメータにレンズ用樹脂をセットし、20時間経たところで取り出し、試験前のレンズ用樹脂の色相と比較した。

【0055】評価基準は、変化なし(○)、わずかに黄変(△)、黄変(×)とした。

【0056】外 観：目視により観察した。

【0057】臭 気：モノマー混合時に硫黄臭の強いものを(×)、ほとんど無いものを(○)、少し有るものを(△)とした。

【0058】耐熱性：サーモメカニカルアナライザー〔パーキンエルマー社(米国)〕を用いて試験片に5g加重し、2.5℃/分で加熱して熱変形開始温度を測定した。

【0059】結果を表-1に示す。

【0060】実施例4~9

実施例3と同様にして表-1の組成でレンズを製造し、実施例3と同様に評価し、結果を表-1に示す。

【0061】比較例1

実施例3の式(1)で表されるメルカプト化合物の代わりに1,2,3-トリメルカプトプロパン0.33モルを用い、それ以外は実施例3と同様にしてレンズ化を行った。得られたレンズは無色透明で屈折率 $n_D=1.65$ 、アッペ数 v_D

$=32$ であったが、1,2,3-トリメルカプトプロパンは硫黄特有の悪臭が強く、モノマー調合時に不快感を与えた。得られたレンズも削ると強い硫黄臭がした。

【0062】比較例2

実施例3の式(1)で表されるメルカプト化合物の代わりに1,2,3-トリス〔(2-メルカプトエチル)チオ〕プロパン0.33モルを用い、それ以外は実施例3と同様にしてレンズ化を行った。1,2,3-トリス〔(2-メルカプトエチル)チオ〕プロパンは淡黄色であり、得られたレンズも淡黄色に着色していた。また、屈折率 $n_D=1.66$ 、アッペ数 $v_D=32$ であったが、熱変形開始温度が83℃と低かった。

【0063】比較例3

実施例3の式(1)で表されるメルカプト化合物の代わりに1,2-ビス〔(2-メルカプトエチル)チオ〕-3-メルカプトプロパン0.33モルを用い、それ以外は実施例3と同様にしてレンズ化を行った。得られたレンズは無色透明で屈折率 $n_D=1.66$ 、アッペ数 $v_D=32$ であったが、熱変形開始温度が98℃であり、95℃の染色浴で染色するとレンズは変形した。



【0064】比較例4

式(1)で表されるメルカプト化合物の代わりに1,2-ビス〔(2-メルカプトエチル)チオ〕-3-メルカプトプロパン0.33モルを用い、それ以外は実施例5と同様にしてレンズ化を行った。得られたレンズは無色透明で、屈折率 $n_D=1.70$ 、アッペ数 $v_D=32$ であったが、熱変形開始温度が76℃と低かった。

【0065】

【表2】

表-1

	シアネート化合物 (モル)	ポリチオール (モル)	屈折率	アッベ 数	耐候性	外観	臭気	耐熱性 (°C)
実施例3	m-キリルジジンジアート (0.5)	2-(2-メルカプトエチルチオ)-1,3-ジメル カプトプロパン (0.33)	1.66	32	○	無色透明	○	108
実施例4	イソクロンジンジアート (0.5)	2-(2-メルカプトエチルチオ)-1,3-ジメル カプトプロパン (0.33)	1.60	40	○	無色透明	○	
実施例5	OCN-CH ₂ SSCH ₂ -NCO (0.5)	2-(2-メルカプトエチルチオ)-1,3-ジメル カプトプロパン (0.33)	1.70	32	○	無色透明	○	98
実施例6	OCN-(CH ₂) ₆ -NCS (0.5)	2-(2-メルカプトエチルチオ)-1,3-ジメル カプトプロパン (0.33)	1.67	-	○	無色透明	○	
実施例7	OCN-  -NCS (0.5)	2-(2-メルカプトエチルチオ)-1,3-ジメル カプトプロパン (0.33)	1.72	-	○	無色透明	○	
実施例8	SCN-(CH ₂) ₆ -NCS (0.5)	2-(2-メルカプトエチルチオ)-1,3-ジメル カプトプロパン (0.33)	1.70	-	○	無色透明	○	
実施例9	SCN-  -NCS (0.5)	2-(2-メルカプトエチルチオ)-1,3-ジメル カプトプロパン (0.33)	1.75	-	○	無色透明	○	
比較例1	m-キリルジジンジアート (0.5)	1,2,3-トリメルカプトプロパン (0.33)	1.65	32	○	無色透明	×	
比較例2	m-キリルジジンジアート (0.5)	1,2,3-トリス[(2-メルカプトエチルチオ)- メルカプトプロパン (0.33)] チ	1.66	32	○	淡黄色	○	83
比較例3	m-キリルジジンジアート (0.5)	1,2-ビス[(2-メルカプトエチルチオ)-3 メルカプトプロパン (0.33)] チ	1.66	32	○	無色透明	○	98
比較例4	OCN-CH ₂ SSCH ₂ -NCO (0.5)	1,2-ビス[(2-メルカプトエチルチオ)-3 メルカプトプロパン (0.33)] チ	1.70	32	○	無色透明	○	76

実施例3と比較例2、3との比較、あるいは実施例5と比較例4との比較から明らかなように、本発明のメルカプト化合物は同じシアネート化合物との反応において、類似化合物より耐熱性の優れた含硫ウレタン系樹脂を提供し得るものである。

【0066】

【発明の効果】このようにして得られる本発明の含硫ウレタン系樹脂は、モノマー取り扱い時の硫黄臭による不快感や、後加工時の硫黄臭による不快感が無く、物性的

には極めて低分散、高屈折率、耐熱性に優れ、かつ無色透明であり、軽量で、耐候性、耐衝撃性に優れた特徴を有しており、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学素子材料やグレージング材料、塗料、接着剤の材料として好適である。

【0067】さらに言えば、本発明のメルカプト化合物を使用することにより、本発明の類似化合物である、1,2,3-トリメルカプトプロパンを使用した場合よりも臭気の少ない含硫ウレタン系樹脂を得ることができる。さら

に、同じく類似化合物である1,2-ビス[(2-メルカプトエチル)チオ]-3-メルカプトプロパン、あるいは1,2,3-トリス[(2-メルカプトエチル)チオ]-プロパンを使用した

場合よりも、同じシアナート化合物と反応させた場合、より耐熱性に優れた含硫ウレタン系樹脂を得ることができる。